

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-204516

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/31

H01L 21/768

(21)Application number : 10-014965

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 09.01.1998

(72)Inventor : TAKESHITA KAZUHIRO

NAGASHIMA SHINJI

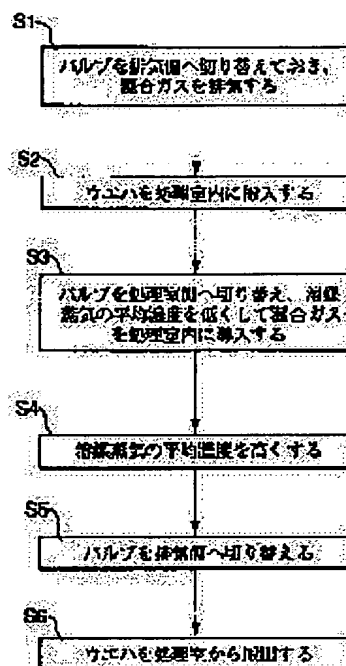
MIZUTANI YOJI

## (54) COATING FILM FORMING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a good quality film by restraining changes in the concentration and temperature of solvent component at the time of starting the introduction of gas into an aging unit, and preventing moisture condensation of the solvent component immediately after a wafer has been carried in, when coating liquid in which colloid of, e.g. TEOS (tetraethoxysilane) is dispersed in solvent is spread on a semiconductor wafer with a coating unit, colloid in a coating film is turned into gel with an aging unit, solvent in the coating film is substituted for other solvent with a solvent substitution unit, and an interlayer insulating film constituted of a silicon oxide film is obtained.

**SOLUTION:** Mixed gas is formed before a wafer is carried in and discharged, and changes in the concentration and temperature of solvent component at the time of starting introduction of gas into a chamber is restrained. After a wafer has been carried in, average concentration of the solvent component in the mixed gas is gradually increased corresponding to a wafer temperature, until it reaches a specified treatment temperature. Thereby moisture condensation of gas of the solvent component immediately after the wafer is carried in a closed vessel is prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3193898

[Date of registration]

25.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The application film formation method characterized by providing the following The application process which applies the application liquid which made the solvent distribute the particle or colloid of a starting material of a membrane formation component on the surface of a substrate, and forms an application film Subsequently, the gelling process which gels the aforementioned particle or colloid in an application film while carrying in the aforementioned substrate in the airtight container by which the temperature control was carried out and supplying the gas containing the steam of the component of the aforementioned solvent in the airtight container concerned \*\*\*\*\* and the aforementioned gelling process are the 1st process which processes in the state where the average concentration of the component of the solvent in the aforementioned gas is low. Subsequently, the 2nd process which processes in the state where the average concentration of the component of the aforementioned solvent is higher than the average concentration at the time of the 1st process of the above

[Claim 2] The gas introduced in an airtight container is the application film formation method according to claim 1 characterized by carrying out the temperature control near the temperature in an airtight container.

[Claim 3] The application film formation method according to claim 1 or 2 characterized by switching a bulb and introducing the aforementioned mixed gas in an airtight container after switching a bulb to an exhaust side, exhausting the mixed gas and carrying in a substrate in an airtight container while generating the mixed gas of the steam of the component of a solvent, and carrier gas before a substrate is carried in in an airtight container.

[Claim 4] the claim 1 characterized by the process which gels the particle or colloid in an application film being a process which heats a substrate, or 3 -- one of the application film formation methods

[Claim 5] the claim 1 to which the gas supplied in an airtight container mixes the steam of the component of carrier gas and a solvent, and is generated, and the 1st process is characterized by adjusting at least one side of the flow rate of the steam of the component of carrier gas or a solvent, and performing it, or 4 -- one of application film generation methods

[Claim 6] the claim 1 characterized by performing mixture of the steam of the component of carrier gas and a solvent in the vaporizer which evaporates the liquid of the component of a solvent, and for the 1st process adjusting the flow rate of the liquid of the component of the solvent led to a vaporizer, and performing it, or 4 -- one of the application film formation methods

[Claim 7] the claim 1 characterized by the 1st process including the process to which the concentration of the steam of the component of a solvent is changed continuously, or 6 -- one of the application film formation methods

[Claim 8] the claim 1 characterized by the 1st process including the process with which the steam of the component of a solvent is intermittently mixed by carrier gas, or 6 -- one of the application film formation methods

[Claim 9] the claim 1 characterized by a gelling process including the process which supplies gas in an airtight container in the state where the average concentration of the steam of the

component of a solvent is higher than the average concentration at the time of the 1st process of the above even before performing the 1st process, after carrying in a substrate in an airtight container, or 8 — one of the application film formation methods

---

[Translation done.]

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the method of applying the application liquid which made the solvent distribute the particle or colloid of a starting material of a membrane formation component on the surface of a substrate, for example, forming an insulator layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a method of forming the layer insulation film of a semiconductor device, although there are CVD, the oxidizing [ thermally ] method, etc., there is a method currently called sol-gel method. This method is the technique of applying to the front face of a semiconductor wafer (only henceforth a wafer) the application liquid which made organic solvents, such as an ethanol solution, distribute the colloid of TEOS (tetrapod ethoxy silane;  $\text{Si}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ), drying, after gelling the application film, and obtaining a silicon oxide, and is indicated by JP,8-162450,A, JP,8-59362,A, etc.

[0003] When the situation of the denaturation of the application film in this method was typically shown in drawing 10 and application liquid is first applied to a wafer, the particle or colloid 100 of TEOS has distributed in the solvent 200 (refer to drawing 10 (a)). subsequently, the thing for which this application film is exposed to alkaline atmosphere -- or by being heated, the condensation polymerization of TEOS and hydrolysis are promoted, an application film gels, and the network structure of TEOS300 is formed (refer to drawing 10 (b)) And in order to remove the moisture in application liquid, the solvent in an application film is transposed to other solvents 400 with small surface tension with the low and boiling point (refer to drawing 10 (c)), is dried after that, and the application film of a silicon oxide is obtained. In addition, at the substitution process of the solvent shown in drawing 10 (c), when the solvent with surface tension smaller than ethanol other than the removing moisture purpose is used and a solvent evaporates, there is also the purpose which stops that membranous structure collapses as the big force does not join the network-structure object of TEOS.

[0004] If it is going to apply such a sol-gel method to an actual production line The substitution unit for replacing the aging unit for heating the application unit for applying application liquid to a wafer and a wafer to predetermined temperature (for example, about 100 degrees C), and gelling an application film and the solvent in an application film by another solvent is required. Furthermore, the BEKU unit for drying the pretreatment unit for pretreating hydrophobing processing to a wafer etc. and a wafer etc. is needed, the conveyance mechanism for making a wafer convey between each [ these ] unit is established, and equipment is constituted.

[0005] By the way, in case gelling processing of an application film is performed, evaporation of the solvent from an application film is suppressed and gelling of TEOS needs to be made not to be checked. For that purpose, in an open system, not to gel like before and what is necessary is just made to perform gelling processing within the airtight container of the atmosphere filled with the steam of a solvent. That is, what is necessary is to lay on the installation base of the predetermined temperature in an airtight container, where a wafer is laid down, and just to introduce the gas containing the steam of a solvent in an airtight container.

[0006] Then, this invention person is examining performing gelling processing using the aging unit 3 of composition as shown in drawing 10 . The heating plate 30 made from ceramics with which this aging unit 3 built in heater 31a, the periphery section of the heating plate 30 -- a seal -- the airtight container which is close through a member 32 and forms the processing room S with the heating plate 30 being constituted, and with the lid 33 equipped with the heater It has the gas introduction way 34 where slit-like gas inlet 34a was formed in the outside along with the periphery section of Wafer W in the heating plate 30, and the exhaust air way 35 where exhaust-port 35a was formed in the center section of the lid 33. Moreover, three rise-and-fall pins 36 which make it go up and down Wafer W between the heating plate 30 and its upper part position are formed in the aging unit 3.

[0007] Since processing atmosphere is heated, in order to suppress evaporation of the solvent in

an application film, the gas of a solvent component, for example, the steam of ethylene glycol, is used for the gas used here. And the heating plate 30 is penetrated and it is prepared, the gas of the gas introduction way 34 is the same as that of the temperature in an airtight container (for example, about 100 degrees C), or after being heated so that it may become the temperature very near it, it is introduced in an airtight container. Let concentration of the steam of ethylene glycol be the concentration which becomes equal to the maximum vapor tension in processing temperature (for example, about 100 degrees C) in that case. Moreover, in addition to ethylene glycol, you may introduce simultaneously, the gas, for example, the ammonia gas, which promotes gelling.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, at the time of the introductory start of the gas to an airtight container, a possibility that change may arise is in the concentration and temperature of gas until supply of gas will be in a steady state. Moreover, as mentioned above, in processing a wafer at predetermined temperature (for example, about 100 degrees C) higher than ordinary temperature, when it carries in the wafer of ordinary temperature as it is in the airtight container of predetermined temperature, the gas of the solvent component which is maximum vapor tension contacts a wafer, temperature falls, and there is a possibility of becoming supersaturation and dewing. If ethylene glycol dews a wafer, the thickness of the portion will become thick and will become an insulator layer heterogeneous as a result.

[0009] this invention is made under such a situation, and the purpose prevents dew condensation of the gas of the solvent component immediately after carrying in a substrate, for example, a wafer, in an airtight container, and is to offer the technology in which a good thin film, for example, a layer insulation film, can be obtained by it while it suppresses change of the concentration at the time of a gas introduction start into an airtight container, and temperature.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The application process which the application film formation method of this invention applies the application liquid which made the solvent distribute the particle or colloid of a starting material of a membrane formation component on the surface of a substrate, and forms an application film, Subsequently, the gelling process which gels the aforementioned particle or colloid in an application film while carrying in the aforementioned substrate in the airtight container by which the temperature control was carried out and supplying the gas containing the steam of the component of the aforementioned solvent in the airtight container concerned, \*\*\*\*\* and the aforementioned gelling process are characterized by the average concentration of the component of the solvent in the aforementioned gas including the 1st process which processes in the state of a low, and the 2nd process which processes in the state where the average concentration of the component of the aforementioned solvent is subsequently higher than the average concentration at the time of the 1st process of the above. In this case, as for the gas introduced in an airtight container, it is desirable that the temperature control is carried out near the temperature in an airtight container.

[0011] Since according to this invention average concentration of the component of a solvent is made low when a substrate is carried in in an airtight container and the temperature of a substrate has not carried out a temperature up to predetermined temperature yet, and concentration of the component of a solvent is made high when the temperature of a substrate becomes high, dew condensation of the gas of the component of the solvent immediately after carrying in a substrate in an airtight container can be prevented.

[0012] In addition, before a substrate is carried in in an airtight container, the mixed gas of the steam of the component of a solvent and carrier gas is generated, it is desirable to exhaust the mixed gas, and if it does in this way, change of the concentration of the component of the solvent at the time of a gas introduction start and temperature can be suppressed.

[0013] When it enumerates about the concrete example of this invention, the process which gels the particle or colloid in an application film is a process which heats a substrate. Moreover, the gas supplied in an airtight container mixes the steam of the component of carrier gas and a solvent, and is generated, and the 1st process adjusts at least one side of the flow rate of the steam of the component of carrier gas or a solvent, and performs it. Furthermore, mixture of the

steam of the component of carrier gas and a solvent is performed in the vaporizer which evaporates the liquid of the component of a solvent, and the 1st process adjusts the flow rate of the liquid of the component of the solvent led to a vaporizer, and performs it.

[0014] In this case, the 1st process includes the process to which the concentration of the steam of the component of a solvent is changed continuously. Moreover, the 1st process includes the process with which the steam of the component of a solvent is intermittently mixed by carrier gas. A gelling process includes the process which supplies gas in an airtight container in the state where the average concentration of the steam of the component of a solvent is higher than the average concentration at the time of the 1st process of the above, even before performing the 1st process, after carrying in a substrate in an airtight container.

[0015]

[Embodiments of the Invention] Drawing 1 is the plan showing roughly the whole example composition of the application film formation equipment used for operation of this invention method. 11 is input/output port of the wafer which is a substrate, and the conveyance arm 12 takes out Wafer W, and it consists of cassettes C put on the cassette stage CS so that it may deliver to the main arm 13. The application unit 2 which is the application section which is the principal part of the gestalt of this operation is arranged together with this order at the one side of the conveyance way (guide rail) 14 of the main arm 13 with the solvent substitution unit 4 which is the aging unit 3 and the solvent substitution section which are the gelling processing section. The processing units U1-U4 are located in a line also with the other side of the aforementioned conveyance way 14, and the unit for performing hydrophobing processing before applying application liquid to a substrate, cooling processing, heat treatment (BEKU processing) after forming an application film in a substrate, etc. is assigned about these processing units U1-U4, respectively.

[0016] An operation of the whole gestalt of the operation using this application film formation equipment is described. The flow of application film formation processing is typically shown in drawing 2 later on in order. The wafer W before the processing taken out from the inside of the cassette C of the cassette stage CS by the main arm 13 is contained in the application unit 2. And application liquid T is dropped at a wafer W front face within the application unit 2 ( drawing 2 (a)). The thing which, for example, made the solvent containing the hydrochloric acid of ethylene glycol, ethyl alcohol, water, and a minute amount distribute the colloid and/or the particle of TEOS as application liquid is used. Then, where the inside of the application unit 2 is filled with a solvent steam, for example, ethylene glycol, Wafer W rotates at high speed, application liquid progresses to a wafer front face, and the application film F is formed ( drawing 2 (b)).

[0017] Subsequently, Wafer W is laid on the heating plate 31 of the aging unit 3, and is sealed with a lid 33. Wafer W is heated by predetermined temperature (for example, about 100 degrees C) with the heating plate 31 in that case. And the steam and carrier gas of ethylene glycol are introduced in the aging unit 3, and an application film is gelled ( drawing 2 (c)).

[0018] Subsequently, in the solvent substitution unit 4, ethyl alcohol, HMDS (KISAME chill disilane), and solvent substitution of an application film through which it passed and that was gelled using butane are performed. Thereby, the moisture in an application film is replaced with ethyl alcohol. Moreover, the hydroxyl group in an application film is removed by HMDS. Furthermore, the solvent in an application film is transposed to a heptane. In addition, the reason using a heptane is for making small the force of joining the porous structure, i.e., the network-structure object of TEOS, and making it not collapse by using a solvent with small surface tension. The state so far is shown in drawing 2 (d). BEKU processing during 1 minute of the wafer W is carried out in a BEKU unit after that, for example. In this way, the layer insulation film which consists of a silicon oxide with a thickness of 6000Å is formed in a wafer W front face.

[0019] An example of the aforementioned aging unit (gelling processing section) 3 which is the important section of the gestalt of this operation, and the gas supply means 5 is shown in drawing 3 . As shown in this drawing, the gas supply means 5 is connected to the gas introduction way 34 of the aging unit 3. The mass-flow controller 51 for gas which adjusts the flow rate of carrier gas which consists of nitrogen gas supplied from the carrier gas feeder

(illustration ellipsis), ammonia gas, etc., The mass-flow controller 52 for liquid which adjusts the flow rate of solvents, such as ethylene glycol supplied from the solvent feeder (illustration ellipsis) The vaporizer 53 which evaporates the solvent the flow of [ solvent ] was controlled by the mass-flow controller 52 for liquid using the carrier gas the flow of [ carrier gas ] was controlled by the mass-flow controller 51 for gas. It has the pipe or tube which connects between them with the method valve 54 of three which changes the supply place of the gas containing the steam of the solvent component evaporated by the vaporizer 53 to an exhaust side the chamber side of the aging unit 3.

[0020] The aging unit 3 is the thing of the same composition as the unit shown in drawing 11 , therefore omits the detailed explanation about the aging unit 3. In addition, it distributes by distributed room 34a, and the gas from the gas introduction way 34 is introduced into processing space from gas inlet 34b formed in the hoop direction in the shape of a slit.

[0021] Next, it explains that gelling processing flows. The flow chart of gelling processing is shown in drawing 4 . The method valve 54 of three is first changed to the exhaust side. And carrier gas and a solvent are supplied from a carrier gas feeder (illustration abbreviation) and a solvent feeder (illustration abbreviation), and the steam of a solvent component and the mixed gas of carrier gas are generated by the vaporizer 53. The generated mixed gas is exhausted through the method valve 54 of three (Step S1).

[0022] The wafer W with which the application film was formed in the application unit 2 when generation states, such as concentration of mixed gas and temperature, were stabilized is laid in the heating plate 31 of predetermined temperature, and it is closed \*\* (Step S2) about a lid 33.

[0023] And the method valve 54 of three is changed to a chamber side. It adjusts so that the concentration of the solvent component in mixed gas may turn into saturated concentration in processing temperature, for example, 100 degrees C, after changing to a chamber side until the inside of the gas introduction way 34 of the aging unit 3 and the processing room S is filled with mixed gas for a while (refer to drawing 5 , period of A). And the temperature of Wafer W makes low average concentration of the solvent component in mixed gas until the temperature of a wafer reaches predetermined temperature (About 0, for example, 100 degrees C), after becoming gradually high from ordinary temperature and filling the inside of the processing room S with mixed gas (refer to drawing 5 , period of B). The period of this low solvent concentration makes concentration of a solvent component high continuously with the rise of wafer temperature. It is good to adjust the concentration of a solvent component preferably to concentration, i.e., 100%, to which the partial pressure of a solvent component always becomes equal to the maximum vapor tension in wafer temperature (Step S3).

[0024] In addition, concentration regulation of a solvent component may be performed by carrying out by adjusting the flow rate of carrier gas by the mass-flow controller 51 for gas, or adjusting the mass-flow controller 52 for liquid, and may perform those both.

[0025] If the temperature of a wafer turns into predetermined temperature, the concentration of a solvent component will be adjusted so that it may become saturated concentration (100%) (Step S4). And the state is maintained until gelling processing of an application film is completed (refer to drawing 5 , period of C), the method valve 54 of three is changed to an exhaust side after that, and the mixed gas sent from a vaporizer 53 is exhausted (Step S5). And the lid 33 of the aging unit 3 is opened and Wafer W is taken out from the aging unit 3 (Step S6). Gelling processing is completed now.

[0026] Since according to the form of the above-mentioned implementation mixed gas is supplied in the airtight container of the aging unit 3 after the generation state of mixed gas is stabilized, change of the concentration of the solvent component at the time of a gas introduction start and temperature is suppressed. Moreover, since the gas concentration of the solvent component in mixed gas becomes high gradually corresponding to wafer temperature until the temperature of the back wafer with which the wafer was carried in in the airtight container reaches predetermined processing temperature, dew condensation of the gas of the solvent component immediately after carrying in Wafer W in an airtight container can be prevented, and a good thin film, for example, a layer insulation film, can be obtained by it.

[0027] Other examples of a gas supply means are shown in drawing 6 . The mass-flow controller

61 for gas which adjusts the flow rate of the carrier gas which the gas supply means 6 becomes from the nitrogen gas supplied from the carrier gas feeder (illustration ellipsis), ammonia gas, etc. as shown in this drawing. The method valve 62 of two which changes the supply and a halt to the chamber of the aging unit 3 of the carrier gas the flow of [ carrier gas ] was controlled by the mass-flow controller 61 for gas. The container 63 which stored solvents, such as ethylene glycol, and the heater 64 which heats a solvent. The supply pipe 65 for letting bubbling gas, such as nitrogen gas (N<sub>2</sub> gas) supplied from the bubbling gas supply system (illustration ellipsis), pass in a solvent, for example, an ethylene glycol solution. The mass-flow controller 66 for gas which adjusts the flow rate of the solvent steam generated by the container 63 which is a heating bubbler. It has the pipe or tube which connects between them with method valve of two 66a which performs supply of the solvent steam to which the flow rate was adjusted by this mass-flow controller 66, and a halt, and the method valve 67 of two which changes the exhaust air and a halt of a solvent steam which were generated by the heating bubbler. Carrier gas and a solvent steam are supplied to a chamber 3, after being mixed.

[0028] When the gas supply means 6 shown in drawing 6 is used, while opening the method valves 62 and 66a of two, the concentration of the solvent component in mixed gas can be continuously changed by closing the method valve 67 of two of a solvent steamy line, for example, and operating both mass-flow both [ one side or ] 61 and 66. However, opening the method valve 67 of two and exhausting a steam, if the flow rate of bubbling gas (N<sub>2</sub>) is fixed, you may make it control only a flow demand by the mass-flow controller 66, and it has the advantage that the pressure in a container 63 is stabilized in this case. Moreover, supply to the chamber 3 of a solvent steam can be stopped by opening the method valve 67 of two of a solvent steamy line, and extracting method valve of two 66a, and making a flow rate into zero. In addition, if a perfect shutoff function is in the mass-flow controllers 61 and 66, the method valves 62 and 66a of two hope that there is nothing.

[0029] And also in the example shown in drawing 6, the concentration of the solvent component in mixed gas can be continuously adjusted corresponding to wafer temperature. For example, as shown in drawing 5 as stated above, the concentration of ethylene glycol is adjusted. Moreover, the solvent steam of ethylene glycol is generated and exhausted like the above-mentioned example before wafer carrying in. Therefore, change of the concentration of the solvent component at the time of a gas introduction start and temperature can be suppressed, and dew condensation of the gas of the solvent component by the low-temperature wafer W can be prevented, and a good thin film, for example, a layer insulation film, can be obtained.

[0030] Moreover, the gas supply means 7 shown in drawing 7 removes the mass-flow controller 61 of a carrier gas line from the gas supply means 6 shown in drawing 6, and the other composition of it is the same as that of the gas supply means 6 shown in drawing 6. In this case, what is necessary is to open the method valve 62 of two of a carrier gas line, and just to change suitably opening and closing of the method valve 67 of two of a solvent steamy line, where the flow of [ a solvent steam ] is controlled by the mass-flow controller 66, in order to adjust the concentration of the solvent component in mixed gas.

[0031] That is, as shown in drawing 8, Wafer W is carried in in a chamber 3, and the method valve 67 of two is intermittently changed to a chamber 3 side until the temperature of the back wafer by which the inside of the gas introduction way 34 and the processing room S was filled with mixed gas reaches predetermined temperature (Tabout 0, for example, 100 degrees C) (period of B of drawing 8). The time average concentration of the solvent component in the gas atmosphere in a chamber 3 can be adjusted by it. In that case, by lengthening relative gradually time changing the method valve 67 of two to a chamber 3 side in Period B, as shown in drawing 8, the average concentration of the solvent component in the gas atmosphere in a chamber 3 can be adjusted so that it may become the suitable concentration corresponding to the rise of wafer temperature. In addition, by drawing 8, the conductance of a gas passageway was disregarded and it has indicated as what changes the concentration of gas corresponding to the change of a bulb 67.

[0032] It is desirable to generate a solvent steam before wafer carrying in also in this case, and to exhaust. Also in this example of this, change of the concentration of the solvent component at

the time of a gas introduction start and temperature can be suppressed, and dew condensation of the gas of the solvent component by the low-temperature wafer W can be prevented, and a good thin film, for example, a layer insulation film, can be obtained. Moreover, the buffer room 71 by which temperature control was carried out is formed, and you may make it accustomed concentration change of a solvent steam in the example shown in drawing 7.

[0033] Moreover, the gas supply means 8 shown in drawing 9 forms the method valve 81 of three which passes a solvent steam to either a chamber 3 and an exhaust side in the gas supply means 7 shown in drawing 7 instead of the mass-flow controller 66 of a solvent steamy line, and the method valve 67 of two. By changing the supply place of a solvent steam to a chamber 3 side or an exhaust side suitably by this method valve 81 of three, a solvent steam can be intermittently supplied to a chamber 3, as shown in drawing 8, and by it, the concentration of the solvent component in the gas atmosphere in a chamber 3 can be adjusted so that it may become the suitable concentration corresponding to the rise of wafer temperature.

[0034] this invention may not restrict the generation means of a solvent steam at a heating bubbler, and a carrier gas line may not be above in the gas supply meanses 6 and 7 shown in drawing 6 and drawing 7. What is necessary is just to adjust solvent concentration and the flow rate of bubbling gas in a heating bubbler, when there is no carrier gas line. Moreover, as a processed substrate, you may be a glass substrate not only a wafer but for liquid crystal displays.

[0035]

[Effect of the Invention] While change of the concentration of the solvent component at the time of a gas introduction start and temperature is suppressed as mentioned above according to this invention, dew condensation of the gas of the solvent component immediately after substrate carrying in can be prevented, and a good thin film, for example, a layer insulation film, can be obtained by it.

---

[Translation done.]

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the plan showing the outline composition of the whole example of the application film formation equipment used for operation of this invention method.

[Drawing 2] It is explanatory drawing explaining the flow of the application film formation processing using the above-mentioned application film formation equipment.

[Drawing 3] It is the schematic diagram showing an example of the aging unit in the above-mentioned application film formation equipment, and a gas supply means.

[Drawing 4] It is the flow chart which shows an example of the flow of the gelling processing by this invention method.

[Drawing 5] It is the property view showing aging of the wafer temperature in the gelling processing by this invention method, and the concentration of a solvent steam.

[Drawing 6] It is the schematic diagram showing other examples of a gas supply means.

[Drawing 7] It is the schematic diagram showing other examples of a gas supply means.

[Drawing 8] It is the property view showing aging of the wafer temperature in the gelling processing at the time of using the gas supply means shown in drawing 7, and the concentration of a solvent steam.

[Drawing 9] It is the schematic diagram showing other examples of a gas supply means.

[Drawing 10] It is explanatory drawing showing the situation of the denaturation of the application film in a sol-gel method.

[Drawing 11] It is the schematic diagram showing an example of the aging unit which this invention persons are examining.

### [Description of Notations]

F Application film

S Processing room

T Application liquid

W Semiconductor wafer (substrate)

2 Application Unit

3 Aging Unit

4 Solvent Substitution Unit

5, 6, 7, 8 Gas supply means

51, 61, 66 Mass-flow controller for gas

52 Mass-Flow Controller for Liquid

53 Vaporizer

54 81 Method valve of three

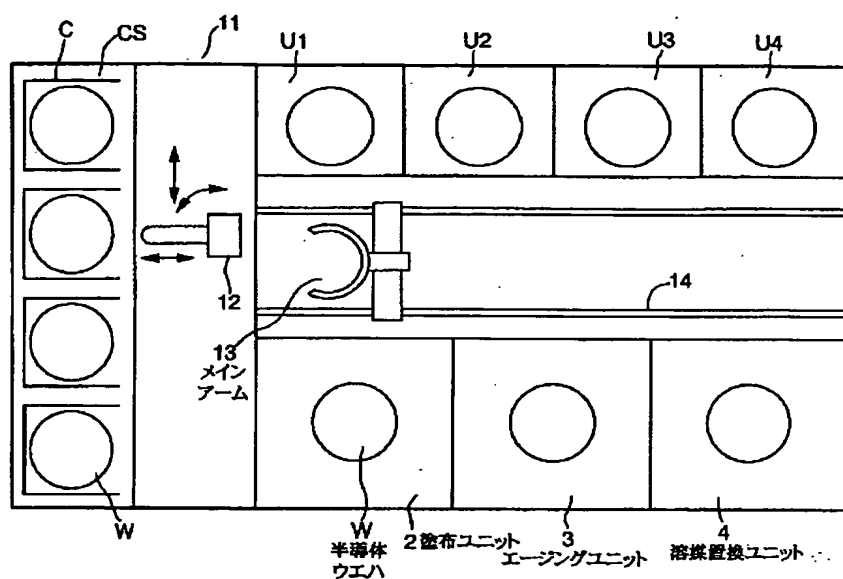
62 67 Method valve of two

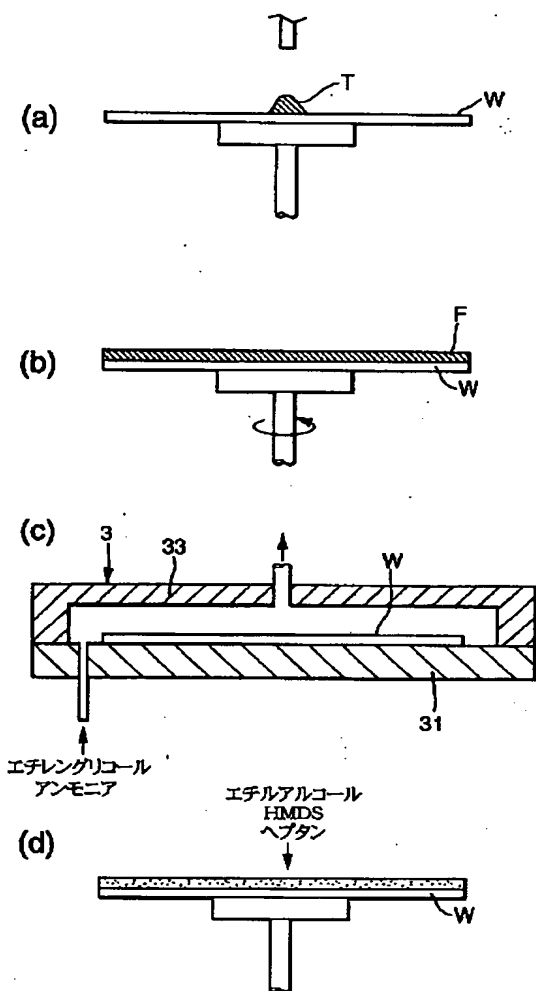
63, 64, 65 Heating bubbler

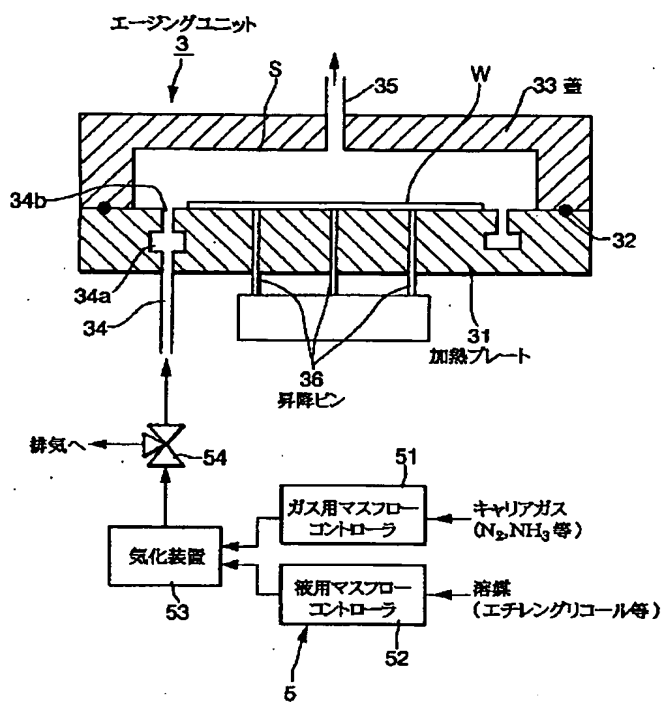
71 Buffer Room

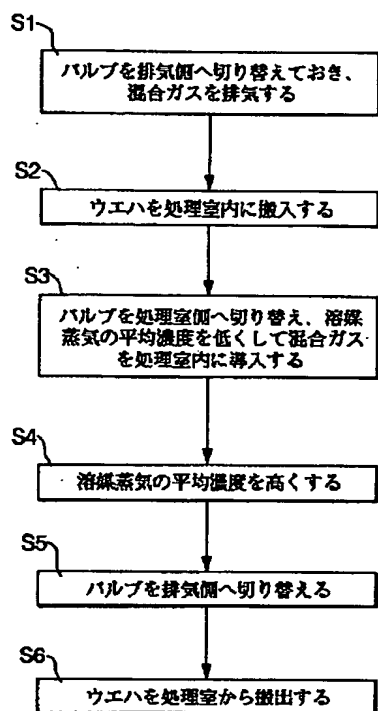
---

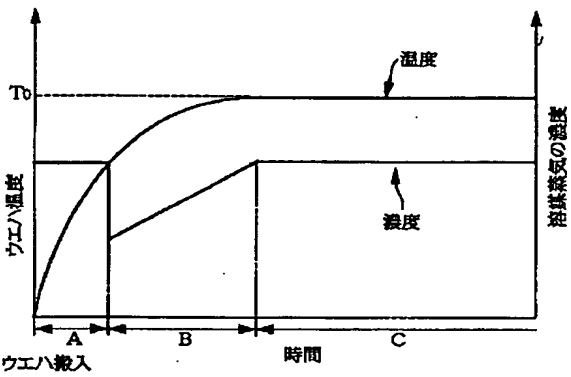
[Translation done.]

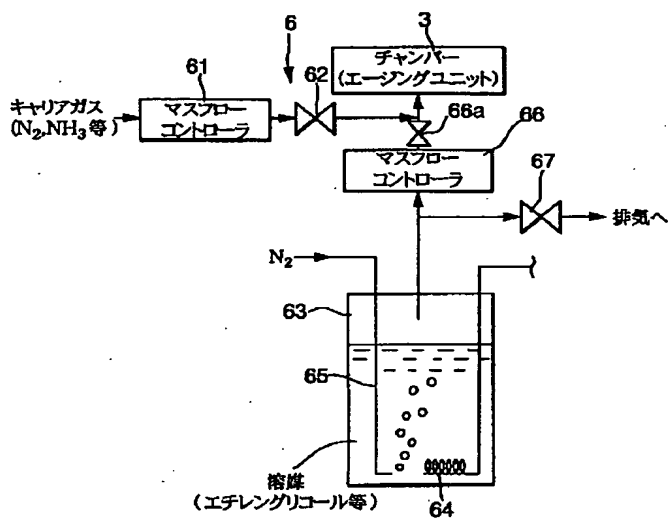


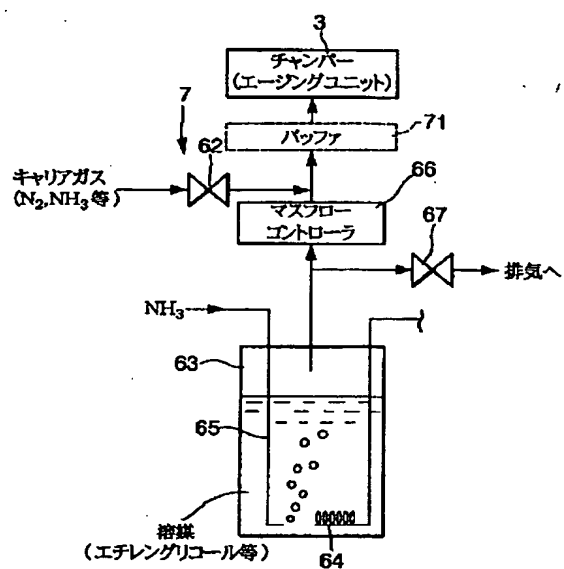


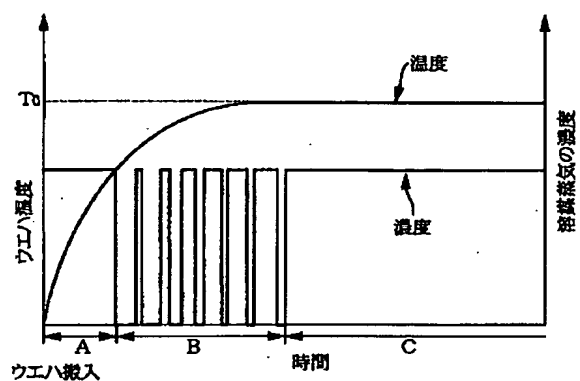


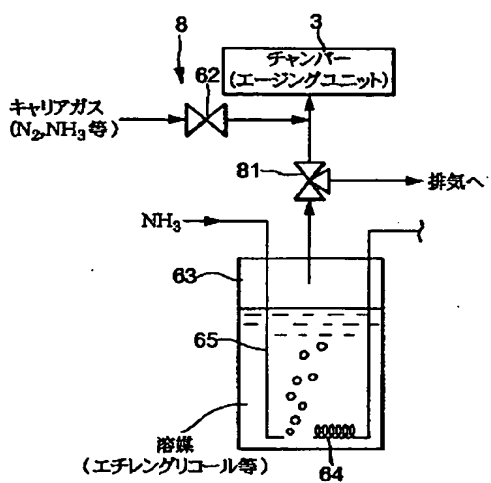




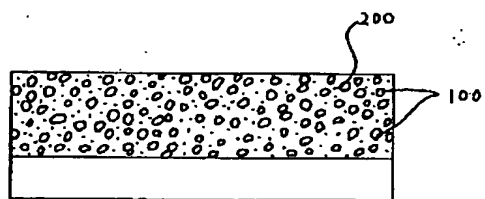




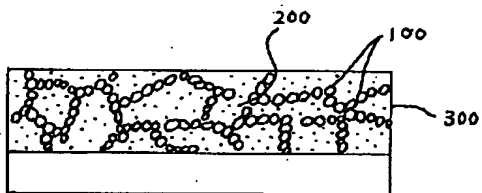




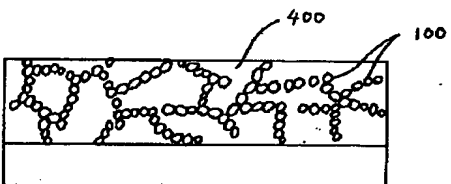
(a)

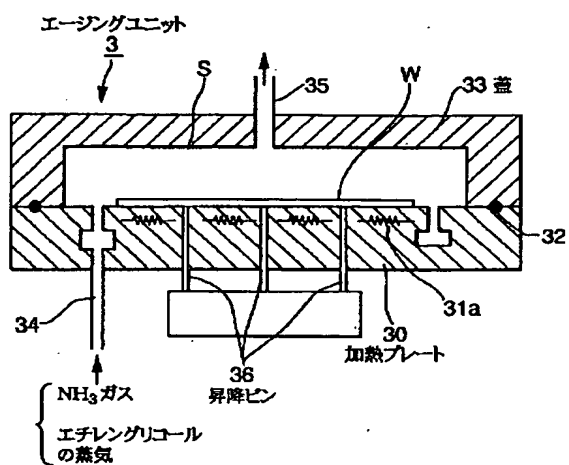


(b)



(c)





## CORRECTION or AMENDMENT

---

[Official Gazette Type] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of patent law  
[Section partition] The 2nd partition of the 7th section  
[Date of issue] April 20, Heisei 13 (2001. 4.20)

[Publication No.] JP,11-204516,A  
[Date of Publication] July 30, Heisei 11 (1999. 7.30)  
[\*\*\*\* format] Open patent official report 11-2046  
[Filing Number] Japanese Patent Application No. 10-14965  
[The 7th edition of International Patent Classification]

H01L 21/316  
21/31  
21/768

[FI]

H01L 21/316            G  
21/31                A  
21/90                Q

[Procedure revision]  
[Filing Date] March 17, Heisei 12 (2000. 3.17)  
[Procedure amendment 1]  
[Document to be Amended] Specification  
[Item(s) to be Amended] 0006  
[Method of Amendment] Change  
[Proposed Amendment]

[0006] Then, this invention person is examining performing gelling processing using the aging unit 3 of composition as shown in drawing 11. This aging unit 3 is with the heating plate 30 made from ceramics which contained heater 31a. the periphery section of the heating plate 30 -- a seal -- the airtight container which is close through a member 32 and forms the processing room S with the heating plate 30 constituted, and it has the lid 33 equipped with the heater, the gas introduction way 34 where slit-like gas-inlet 34a was formed in the outside along with the periphery section of Wafer W in the heating plate 30, and the exhaust-air way 35 where exhaust-port 35a was formed in the center section of the lid 33 Moreover, three rise-and-fall pins 36 which make it go up and down Wafer W between the heating plate 30 and its upper part position are formed in the aging unit 3.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-204516

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316  
21/31  
21/768H 0 1 L 21/316  
21/31  
21/90G  
A  
Q

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-14965

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月9日

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 竹下 和宏

熊本県菊池郡菊陽町津久礼2655番地 東京  
エレクトロン九州株式会社熊本事業所内

(72) 発明者 永嶋 慎二

熊本県菊池郡菊陽町津久礼2655番地 東京  
エレクトロン九州株式会社熊本事業所内

(72) 発明者 水谷 洋二

東京都港区赤坂5丁目3番6号 東京エ  
レクトロン株式会社

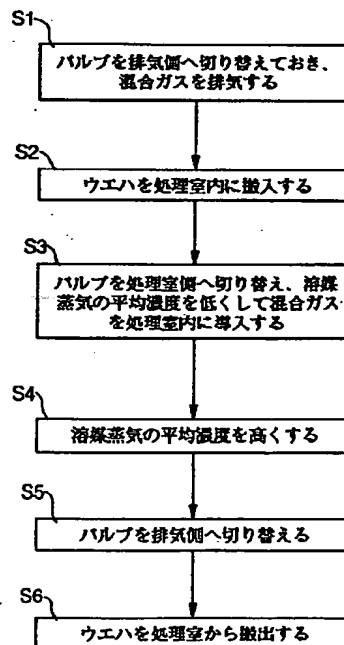
(74) 代理人 弁理士 井上 俊夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 塗布膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 例えばTEOS（テトラエトキシシラン）のコロイドを溶媒に分散させた塗布液を半導体ウエハに塗布ユニットで塗布して、次いで塗布膜中のコロイドをエー징ングユニットでゲル化し、更に塗布膜中の溶媒を溶媒置換ユニットで別の溶媒に置換して、シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を得る場合に、エー징ングユニットへのガス導入開始時の溶媒成分の濃度及び温度の変動を抑制するとともに、ウエハ搬入直後における溶媒成分の結露を防いで良質な膜とすること。

【解決手段】 ウエハ搬入前から混合ガスを生成して排気しておき、チャンパー3内へのガス導入開始時の溶媒成分の濃度及び温度の変動を抑制する。ウエハ搬入後ウエハ温度が所定の処理温度に達するまで混合ガス中の溶媒成分の平均濃度をウエハ温度に対応して徐々に高くし、密閉容器内にウエハを搬入した直後における溶媒成分のガスの結露を防ぐ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成膜成分の出発物質の粒子またはコロイドを溶媒に分散させた塗布液を基板の表面に塗布して塗布膜を形成する塗布工程と、

次いで前記基板を温度調整された密閉容器内に搬入して、当該密閉容器内に前記溶媒の成分の蒸気を含むガスを供給しながら塗布膜中の前記粒子またはコロイドをゲル化するゲル化工程と、を含み、前記ゲル化工程は、前記ガス中における溶媒の成分の平均濃度が低い状態で処理を行う第1工程と、次いで前記溶媒の成分の平均濃度が前記第1工程時の平均濃度よりも高い状態で処理を行う第2工程と、を含むことを特徴とする塗布膜形成方法。

【請求項2】 密閉容器内に導入されるガスは密閉容器内の温度近傍に温度調整されていることを特徴とする請求項1記載の塗布膜形成方法。

【請求項3】 基板が密閉容器内に搬入される前には、溶媒の成分の蒸気とキャリアガスとの混合ガスを生成すると共にバルブを排気側に切り換えてその混合ガスを排気し、基板が密閉容器内に搬入された後に、バルブを切り換えて前記混合ガスを密閉容器内に導入することを特徴とする請求項1または2記載の塗布膜形成方法。

【請求項4】 塗布膜中の粒子またはコロイドをゲル化する工程は、基板を加熱する工程であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかの塗布膜形成方法。

【請求項5】 密閉容器内に供給されるガスはキャリアガス及び溶媒の成分の蒸気を混合して生成され、第1工程はキャリアガスまたは溶媒の成分の蒸気の流量の少なくとも一方を調整して行うことを特徴とする請求項1ないし4いずれかの塗布膜生成方法。

【請求項6】 キャリアガス及び溶媒の成分の蒸気の混合は、溶媒の成分の液体を気化する気化装置にて行い、第1工程は気化装置に導かれる溶媒の成分の液体の流量を調整して行うことを特徴とする請求項1ないし4いずれかの塗布膜形成方法。

【請求項7】 第1工程は、溶媒の成分の蒸気の濃度を連続的に変化させる工程を含むことを特徴とする請求項1ないし6いずれかの塗布膜形成方法。

【請求項8】 第1工程は、溶媒の成分の蒸気が間欠的にキャリアガスに混合される工程を含むことを特徴とする請求項1ないし6いずれかの塗布膜形成方法。

【請求項9】 ゲル化工程は、基板を密閉容器内に搬入してから第1工程を行う前までに、溶媒の成分の蒸気の平均濃度が前記第1工程時の平均濃度よりも高い状態で密閉容器内にガスを供給する工程を含むことを特徴とする請求項1ないし8いずれかの塗布膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、成膜成分の出発物質の粒子またはコロイドを溶媒に分散させた塗布液を基

板の表面に塗布して例えば絶縁膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの層間絶縁膜を形成する方法として、CVD法や熱酸化法などがあるが、その他にゾルーゲル法と呼ばれている方法がある。この方法は、例えばTEOS（テトラエトキシシラン； $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ）のコロイドをエタノール溶液などの有機溶媒に分散させた塗布液を半導体ウエハ（以下単にウエハという）の表面に塗布し、その塗布膜をゲル化した後乾燥させてシリコン酸化膜を得る手法であり、特開平8-162450及び特開平8-59362号などに記載されている。

【0003】 この方法における塗布膜の変性の様子を模式的に図10に示すと、まず塗布液をウエハに塗布したときにはTEOSの粒子あるいはコロイド100が溶媒200中に分散された状態になっており（図10（a）参照）、次いでこの塗布膜がアルカリ性雰囲気さらされることによりあるいは加熱されることによりTEOSの縮重合、加水分解が促進されて塗布膜がゲル化し、TEOS300の網状構造が形成される（図10（b）参照）。そして塗布液中の水分を除去するために塗布膜中の溶媒を沸点が低くかつ表面張力が小さい他の溶媒400に置き換え（図10（c）参照）、その後乾燥させてシリコン酸化膜の塗布膜が得られる。なお図10（c）に示す溶媒の置換工程では、水分を除去する目的他にエタノールよりも表面張力の小さい溶媒を用いて、溶媒が蒸発するときにTEOSの網状構造体に大きな力が加わらないようにして膜の構造が崩れるのを抑える目的もある。

【0004】 このようなゾルーゲル法を実際の製造ラインに適用しようとする、塗布液をウエハに塗布するための塗布ユニット、ウエハを所定温度（例えば100℃程度）に加熱して塗布膜をゲル化するためのエージングユニット及び塗布膜中の溶媒を別の溶媒に置換するための置換ユニットが必要であり、更にウエハに対する疎水化処理などの前処理を行うための前処理ユニット、ウエハを乾燥させるためのベークユニットなども必要になり、そしてこれら各ユニット間をウエハを搬送させるための搬送機構を設けて装置が構成される。

【0005】 ところで塗布膜のゲル化処理を行う際には、塗布膜からの溶媒の蒸発を抑えてTEOSのゲル化が阻害されないようにする必要がある。そのためには、従来のように開放系においてゲル化を行うのではなく、溶媒の蒸気で満たした雰囲気密閉容器内でゲル化処理を行うようにすればよい。つまり密閉容器内の所定温度の載置台上にウエハを寝かせた状態で載置し、密閉容器内に溶媒の蒸気を含むガスを導入すればよい。

【0006】 そこで本発明者は例えば図10に示ような構成のエージングユニット3を用いてゲル化処理を行

うことを検討している。このエージングユニット3は、ヒータ31aを内蔵したセラミックス製の加熱プレート30と、加熱プレート30の周縁部にシール部材32を介して密接されて加熱プレート30とともに処理室Sを画成する密閉容器を構成し、ヒータを備えた蓋33と、加熱プレート30における、ウエハWの周縁部に沿ってその外側にスリット状のガス導入口34aが形成されたガス導入路34と、蓋33の中央部に排気口35aが形成された排気路35とを備えている。またエージングユニット3には、加熱プレート30とその上方位置との間でウエハWを昇降させる例えば3本の昇降ピン36が設けられている。

【0007】ここで用いられるガスは、処理雰囲気ガスを加熱することから塗布膜内の溶媒の蒸発を抑制するために溶媒成分のガス例えばエチレングリコールの蒸気を用いる。そしてガス導入路34は加熱プレート30を貫通して設けられており、ガスが密閉容器内の温度（例えば100℃程度）と同じかそれに極めて近い温度になるように加熱されてから密閉容器内に導入されるようになっている。その際エチレングリコールの蒸気の濃度は、処理温度（例えば100℃程度）における飽和蒸気圧に等しくなるような濃度とされる。またエチレングリコールに加えて、ゲル化を促進するガス例えばアンモニアガスを同時に導入してもよい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし密閉容器へのガスの導入開始時には、ガスの供給が定常状態になるまでガスの濃度及び温度に変動が生じる虞がある。また上述したようにウエハを常温よりも高い所定温度（例えば100℃程度）で処理する場合には、所定温度の密閉容器内に常温のウエハをそのまま搬入すると、飽和蒸気圧になっている溶媒成分のガスがウエハに接触して温度が下がり過飽和となり結露する虞がある。ウエハに例えばエチレングリコールが結露すると、その部分の膜厚が厚くなってしまい、結果として不均質な絶縁膜になってしまう。

【0009】本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、密閉容器内へのガス導入開始時の濃度及び温度の変動を抑えるとともに、密閉容器内に基板例えばウエハを搬入した直後における溶媒成分のガスの結露を防ぎ、それによって良質な薄膜例えば層間絶縁膜を得ることのできる技術を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の塗布膜形成方法は、成膜成分の出発物質の粒子またはコロイドを溶媒に分散させた塗布液を基板の表面に塗布して塗布膜を形成する塗布工程と、次いで前記基板を温度調整された密閉容器内に搬入して、当該密閉容器内に前記溶媒の成分の蒸気を含むガスを供給しながら塗布膜中の前記粒子またはコロイドをゲル化するゲル化工程と、を含み、前記ゲ

ル化工程は、前記ガス中における溶媒の成分の平均濃度が低い状態で処理を行う第1工程と、次いで前記溶媒の成分の平均濃度が前記第1工程時の平均濃度よりも高い状態で処理を行う第2工程と、を含むことを特徴とする。この場合、密閉容器内に導入されるガスは密閉容器内の温度近傍に温度調整されていることが好ましい。

【0011】この発明によれば、基板が密閉容器内に搬入されて、まだ基板の温度が所定温度まで昇温していないときには溶媒の成分の平均濃度を低くし、基板の温度が高くなったときには溶媒の成分の濃度を高くしているので、密閉容器内に基板を搬入した直後における溶媒の成分のガスの結露を防ぐことができる。

【0012】なお基板が密閉容器内に搬入される前には、溶媒の成分の蒸気とキャリアガスとの混合ガスを生成し、その混合ガスを排気しておくことが好ましく、このようにすれば、ガス導入開始時の溶媒の成分の濃度及び温度の変動を抑えることができる。

【0013】本発明の具体的な例について列挙すると、塗布膜中の粒子またはコロイドをゲル化する工程は、基板を加熱する工程である。また密閉容器内に供給されるガスはキャリアガス及び溶媒の成分の蒸気を混合して生成され、第1工程はキャリアガスまたは溶媒の成分の蒸気の流量の少なくとも一方を調整して行う。更にキャリアガス及び溶媒の成分の蒸気の混合は、溶媒の成分の液体を気化する気化装置にて行い、第1工程は気化装置に導かれる溶媒の成分の液体の流量を調整して行う。

【0014】この場合第1工程は、溶媒の成分の蒸気の濃度を連続的に変化させる工程を含む。また第1工程は、溶媒の成分の蒸気が間欠的にキャリアガスに混合される工程を含む。ゲル化工程は、基板を密閉容器内に搬入してから第1工程を行う前までに、溶媒の成分の蒸気の平均濃度が前記第1工程時の平均濃度よりも高い状態で密閉容器内にガスを供給する工程を含む。

【0015】

【発明の実施の形態】図1は本発明方法の実施に用いられる塗布膜形成装置の一例の全体構成を概略的に示す平面図である。11は基板であるウエハの入出力ポートであり、カセットステージCSに置かれたカセットCから、搬送アーム12がウエハWを取り出して、メインアーム13に受け渡すように構成されている。メインアーム13の搬送路（ガイドレール）14の一方側には、この実施の形態の主要部である塗布部である塗布ユニット2が、ゲル化処理部であるエージングユニット3及び溶媒置換部である溶媒置換ユニット4とともにこの順に並んで配列されている。前記搬送路14の他方側にも処理ユニットU1～U4が並んでおり、これら処理ユニットU1～U4については、塗布液を基板に塗布する前の疎水化処理、冷却処理、及び基板に塗布膜を形成した後の熱処理（ベーク処理）などを行うためのユニットが夫々割り当てられる。

【0016】この塗布膜形成装置を用いた実施の形態の全体の作用について述べる。図2には、塗布膜形成処理の流れが順を追って模式的に示されている。カセットステージCSのカセットC内からメインアーム13により取り出された処理前のウエハWは塗布ユニット2内に収納される。そして塗布ユニット2内にてウエハW表面に塗布液Tが滴下される(図2(a))。塗布液としては、例えばTEOSのコロイド及び/または粒子をエチレングリコール、エチルアルコール、水及び微量の塩酸を含む溶媒に分散させたものが用いられる。続いて塗布ユニット2内が溶媒蒸気例えばエチレングリコールで満たされた状態でウエハWが高速で回転され、塗布液がウエハ表面に進展して塗布膜Fが形成される(図2(b))。

【0017】次いでウエハWはエージングユニット3の加熱プレート31上に載置され、蓋33により密閉される。その際ウエハWは加熱プレート31により所定の温度(例えば100℃程度)に加熱される。そしてエージングユニット3内にエチレングリコールの蒸気及びキャリアガスを導入して塗布膜をゲル化する(図2(c))。

【0018】次いで、溶媒置換ユニット4においてエチルアルコール、HMDS(ヘキサメチルジシラン)及びヘプタンを用いて、ゲル化した塗布膜の溶媒置換を行う。これにより塗布膜中の水分がエチルアルコールで置換される。またHMDSにより塗布膜中の水酸基が除去される。更に塗布膜中の溶媒がヘプタンに置き換えられる。なおヘプタンを用いる理由は、表面張力が小さい溶媒を用いることによりポーラスな構造体つまりTEOSの網状構造体に加わる力を小さくしてそれが崩れないようにするためである。ここまでの状態が図2(d)に示されている。その後ウエハWはベークユニットで例えば1分間ベーク処理される。こうしてウエハW表面に例えば厚さ6000オングストロームのシリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0019】図3には本実施の形態の要部である前記エージングユニット(ゲル化処理部)3及びガス供給手段5の一例が示されている。同図に示すように、ガス供給手段5はエージングユニット3のガス導入路34に接続されており、キャリアガス供給装置(図示省略)から供給された窒素ガスやアンモニアガス等からなるキャリアガスの流量を調整するガス用マスフローコントローラ51と、溶媒供給装置(図示省略)から供給されたエチレングリコール等の溶媒の流量を調整する液用マスフローコントローラ52と、ガス用マスフローコントローラ51により流量調整されたキャリアガスをを用いて液用マスフローコントローラ52により流量調整された溶媒を気化する気化装置53と、気化装置53により気化された溶媒成分の蒸気を含むガスの供給先をエージングユニット3のチャンバー側と排気側とに切り替える3方弁54

と、それらの間を接続するパイプまたはチューブを備えている。

【0020】エージングユニット3は図11に示すユニットと同一構成のものであり、従ってエージングユニット3についての詳細な説明を省略する。なおガス導入路34からのガスは分散室34aで分散されて、周方向にスリット状に形成されたガス導入口34bから処理空間に導入される。

【0021】次にゲル化処理の流れについて説明する。図4にはゲル化処理のフローチャートが示されている。まず3方弁54を排気側へ切り替えておく。そしてキャリアガス供給装置(図示省略)及び溶媒供給装置(図示省略)からキャリアガス及び溶媒を供給し、気化装置53で溶媒成分の蒸気とキャリアガスの混合ガスを生成する。その生成された混合ガスは3方弁54を介して排気される(ステップS1)。

【0022】混合ガスの濃度や温度等の生成状態が安定したら、塗布ユニット2において塗布膜が形成されたウエハWを所定温度の加熱プレート31に載置して蓋33を閉る(ステップS2)。

【0023】そして3方弁54をチャンバー側に切り替える。チャンバー側に切り替えてからしばらくの間、すなわちエージングユニット3のガス導入路34及び処理室S内が混合ガスで満たされるまでの間は、混合ガス中の溶媒成分の濃度が処理温度例えば100℃における飽和濃度となるように調節する(図5参照、Aの期間)。

そしてウエハWの温度は常温から徐々に高くなり、処理室S内が混合ガスで満たされた後、ウエハの温度が所定温度(T0、例えば100℃程度)に達するまでは混合ガス中の溶媒成分の平均濃度を低くする(図5参照、Bの期間)。この低溶媒濃度の期間は、溶媒成分の濃度をウエハ温度の上昇とともに連続的に高くする。好ましくは溶媒成分の濃度を、常に溶媒成分の分圧がウエハ温度における飽和蒸気圧に等しくなるような濃度すなわち100%に調節するのがよい(ステップS3)。

【0024】なお溶媒成分の濃度調節は、ガス用マスフローコントローラ51によりキャリアガスの流量を調節することにより行ってもよいし、あるいは液用マスフローコントローラ52によりを調節することにより行ってもよいし、それらの両方を行ってもよい。

【0025】ウエハの温度が所定温度になったら溶媒成分の濃度を飽和濃度(100%)となるように調節する(ステップS4)。そして塗布膜のゲル化処理が終了するまでその状態を保ち(図5参照、Cの期間)、その後3方弁54を排気側へ切り替え、気化装置53から送られてくる混合ガスを排気する(ステップS5)。そしてエージングユニット3の蓋33を開け、エージングユニット3からウエハWを搬出する(ステップS6)。これでゲル化処理が終了する。

【0026】上述実施の形態によれば、混合ガスの生成

状態が安定した後、エージングユニット3の密閉容器内に混合ガスが供給されるので、ガス導入開始時の溶媒成分の濃度及び温度の変動が抑制される。また密閉容器内にウエハが搬入された後ウエハの温度が所定の処理温度に達するまで混合ガス中の溶媒成分のガス濃度がウエハ温度に対応して徐々に高くなるので、密閉容器内にウエハWを搬入した直後における溶媒成分のガスの結露を防ぐことができ、それによって良質な薄膜例えば層間絶縁膜を得ることができる。

【0027】図6にはガス供給手段の他の例が示されている。同図に示すように、ガス供給手段6はキャリアガス供給装置（図示省略）から供給された窒素ガスやアンモニアガス等からなるキャリアガスの流量を調整するガス用マスフローコントローラ61と、ガス用マスフローコントローラ61により流量調整されたキャリアガスのエージングユニット3のチャンバーへの供給及び停止を切り替える2方弁62と、エチレングリコール等の溶媒を貯留した容器63と、溶媒を加熱するヒータ64と、バブリングガス供給装置（図示省略）から供給された窒素ガス（N<sub>2</sub>ガス）等のバブリングガスを溶媒中例えばエチレングリコール溶液中に通すための供給管65と、加熱バブラーである容器63により発生された溶媒蒸気の流量を調整するガス用マスフローコントローラ66と、このマスフローコントローラ66で流量が調整された溶媒蒸気の供給、停止を行う2方弁66aと、加熱バブラーにより発生された溶媒蒸気の排気及び停止を切り替える2方弁67と、それらの間を接続するパイプまたはチューブを備えている。キャリアガス及び溶媒蒸気は混合されてからチャンバー3に供給される。

【0028】図6に示すガス供給手段6を用いた場合には、2方弁62、66aを開けるとともに、溶媒蒸気ラインの2方弁67を例えば閉じ、マスフローコントローラ61、66の一方または両方を操作することにより、混合ガス中の溶媒成分の濃度を連続的に変化させることができる。ただしバブリングガス（N<sub>2</sub>）の流量が一定であれば2方弁67を開いて蒸気を排気しながら必要流量だけマスフローコントローラ66でコントロールするようにしてもよく、この場合容器63内の圧力が安定するという利点がある。また溶媒蒸気ラインの2方弁67を開け、かつ2方弁66aを絞って流量をゼロにすることにより、溶媒蒸気のチャンバー3への供給を停止することができる。なおマスフローコントローラ61、66に完全なシャットオフ機能があれば、2方弁62、66aはなくともよい。

【0029】そして図6に示す例においてもウエハ温度に対応して混合ガス中の溶媒成分の濃度を連続的に調節することができる。例えば既述の図5に示すようにエチレングリコールの濃度を調整する。またウエハ搬入前は、上述の例と同様にエチレングリコールの溶媒蒸気を生成して排気しておく。従ってガス導入開始時の溶媒成

分の濃度及び温度の変動が抑制され、また低温のウエハWによる溶媒成分のガスの結露を防ぐことができ、良質な薄膜例えば層間絶縁膜を得ることができる。

【0030】また図7に示すガス供給手段7は、図6に示すガス供給手段6からキャリアガスラインのマスフローコントローラ61を取り除いたものであり、その他の構成は図6に示すガス供給手段6と同じである。この場合、混合ガス中の溶媒成分の濃度を調節するためには、キャリアガスラインの2方弁62を開け、マスフローコントローラ66により溶媒蒸気の流量調整を行った状態で、溶媒蒸気ラインの2方弁67の開閉を適宜切り替えればよい。

【0031】つまり、図8に示すように、チャンバー3内にウエハWを搬入し、ガス導入路34及び処理室S内が混合ガスで満たされた後ウエハの温度が所定温度（T<sub>0</sub>、例えば100℃程度）に達するまでの間（図8のBの期間）は、2方弁67をチャンバ3側に間欠的に切り替える。それによってチャンバー3内のガス雰囲気中の溶媒成分の時間的平均濃度を調節することができる。その際、図8に示すように期間Bにおいて2方弁67をチャンバ3側に切り替える時間を相対的に徐々に長くすることによって、チャンバー3内のガス雰囲気中の溶媒成分の平均濃度をウエハ温度の上昇に対応した適切な濃度となるように調節することができる。なお図8ではガス流路のコンダクタンスを無視し、バルブ67の切り替えに対応してガスの濃度が変わるものとして記載している。

【0032】この場合もウエハ搬入前は、溶媒蒸気を生成して排気しておくことが好ましい。このこの例においてもガス導入開始時の溶媒成分の濃度及び温度の変動が抑制され、また低温のウエハWによる溶媒成分のガスの結露を防ぐことができ、良質な薄膜例えば層間絶縁膜を得ることができる。また、図7に示す例において、温度調節されたパuffa室71を設けて溶媒蒸気の濃度変化をならすようにしてもよい。

【0033】また図9に示すガス供給手段8は、図7に示すガス供給手段7において溶媒蒸気ラインのマスフローコントローラ66及び2方弁67の代わりに、溶媒蒸気をチャンバー3及び排気側の何れか一方に流す3方弁81を設けたものである。この3方弁81により溶媒蒸気の供給先をチャンバー3側または排気側に適宜切り替えることによって、溶媒蒸気を図8に示すように間欠的にチャンバー3に供給し、それによってチャンバー3内のガス雰囲気中の溶媒成分の濃度をウエハ温度の上昇に対応した適切な濃度となるように調節することができる。

【0034】以上において本発明は、溶媒蒸気の生成手段は加熱バブラーに限らないし、図6及び図7に示すガス供給手段6、7においてキャリアガスラインがなくてもよい。キャリアガスラインがない場合には加熱バブ

ーにおいて溶媒濃度とバブリングガスの流量とを調節すればよい。また被処理基板としてはウエハに限らず液晶ディスプレイ用のガラス基板であってもよい。

【0035】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、ガス導入開始時の溶媒成分の濃度及び温度の変動が抑制されるとともに、基板搬入直後における溶媒成分のガスの結露を防ぐことができ、それによって良質な薄膜例えば層間絶縁膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の実施に用いられる塗布膜形成装置の一例の全体の概略構成を示す平面図である。

【図2】上記塗布膜形成装置を用いた塗布膜形成処理の流れを説明する説明図である。

【図3】上記塗布膜形成装置におけるエージングユニット及びガス供給手段の一例を示す概略図である。

【図4】本発明方法によるゲル化処理の流れの一例を示すフローチャートである。

【図5】本発明方法によるゲル化処理におけるウエハ温度及び溶媒蒸気の濃度の経時変化を示す特性図である。

【図6】ガス供給手段の他の例を示す概略図である。

【図7】ガス供給手段の他の例を示す概略図である。

【図8】図7に示すガス供給手段を用いた場合のゲル化\*

\*処理におけるウエハ温度及び溶媒蒸気の濃度の経時変化を示す特性図である。

【図9】ガス供給手段の他の例を示す概略図である。

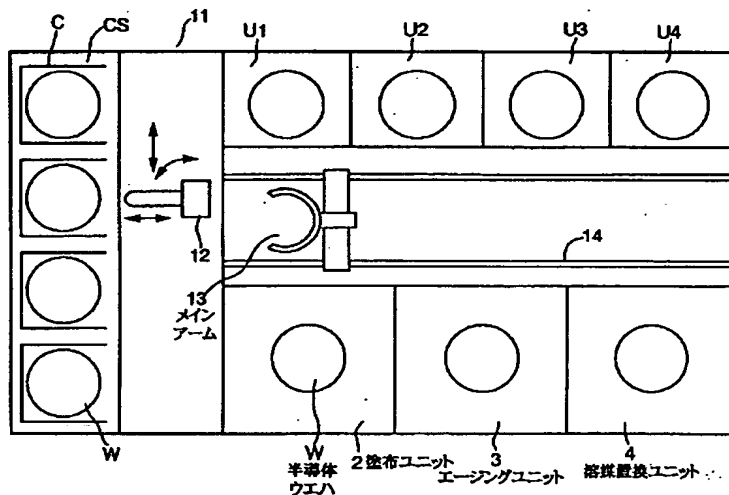
【図10】ゾルーゲル法における塗布膜の変性の様子を示す説明図である。

【図11】本発明者らが検討しているエージングユニットの一例を示す概略図である。

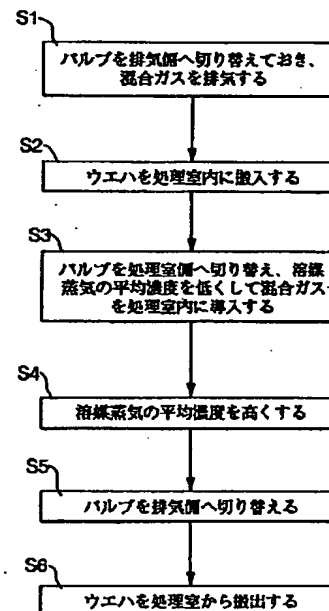
【符号の説明】

- |            |                |
|------------|----------------|
| F          | 塗布膜            |
| 10 S       | 処理室            |
| T          | 塗布液            |
| W          | 半導体ウエハ（基板）     |
| 2          | 塗布ユニット         |
| 3          | エージングユニット      |
| 4          | 溶媒置換ユニット       |
| 5, 6, 7, 8 | ガス供給手段         |
| 51, 61, 66 | ガス用マスフローコントローラ |
| 52         | 液用マスフローコントローラ  |
| 53         | 気化装置           |
| 54, 81     | 3方弁            |
| 62, 67     | 2方弁            |
| 63, 64, 65 | 加熱バブラー         |
| 71         | バッファ室          |

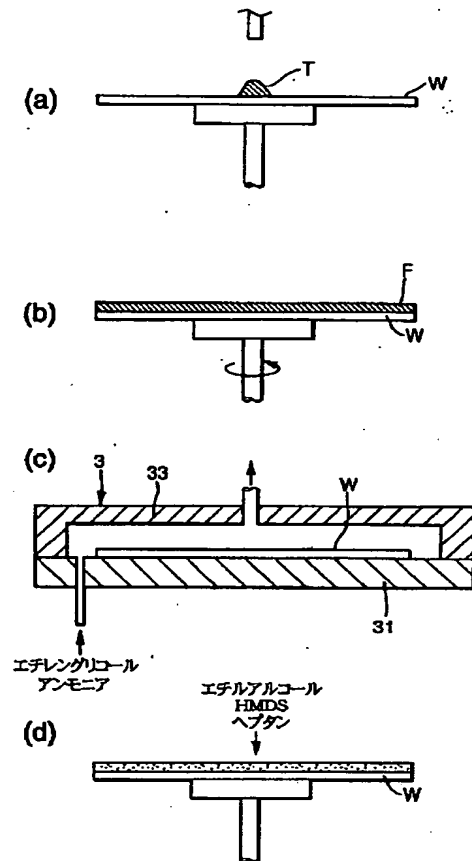
【図1】



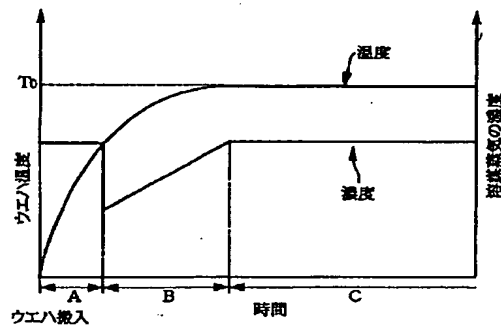
【図4】



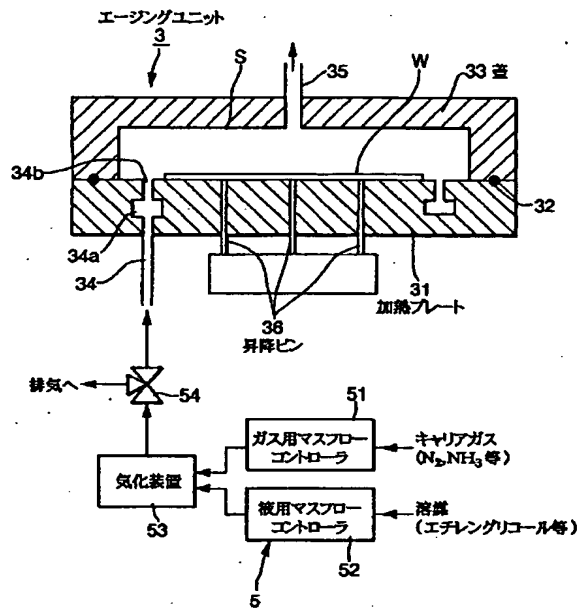
【図2】



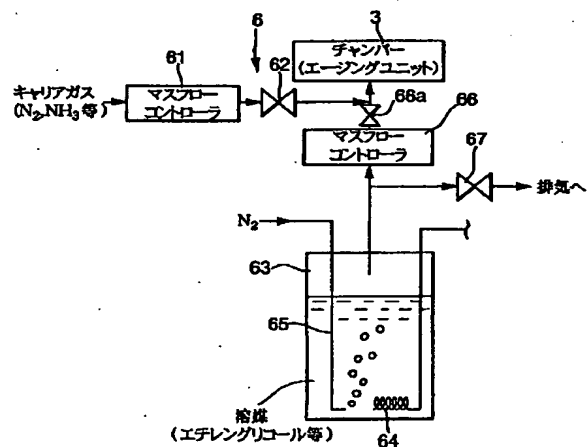
【図5】



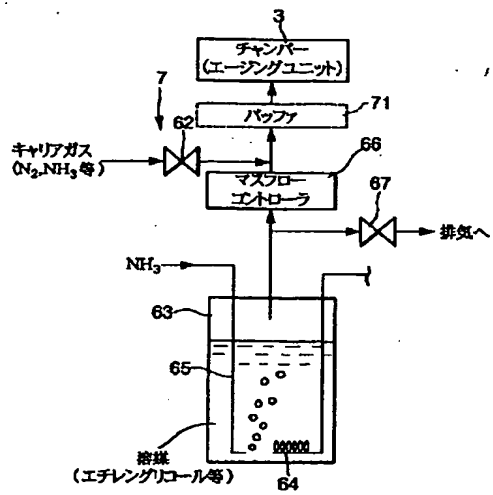
【図3】



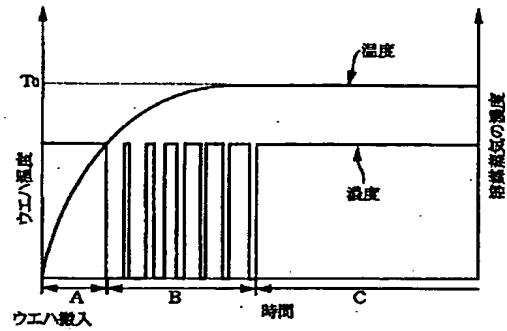
【図6】



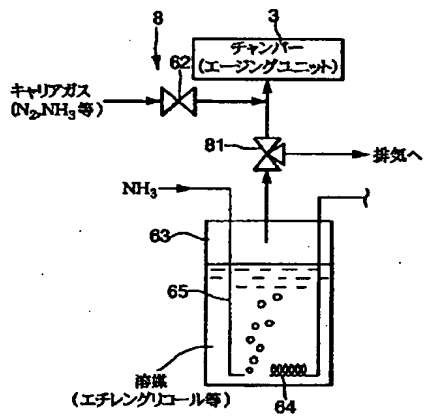
【図7】



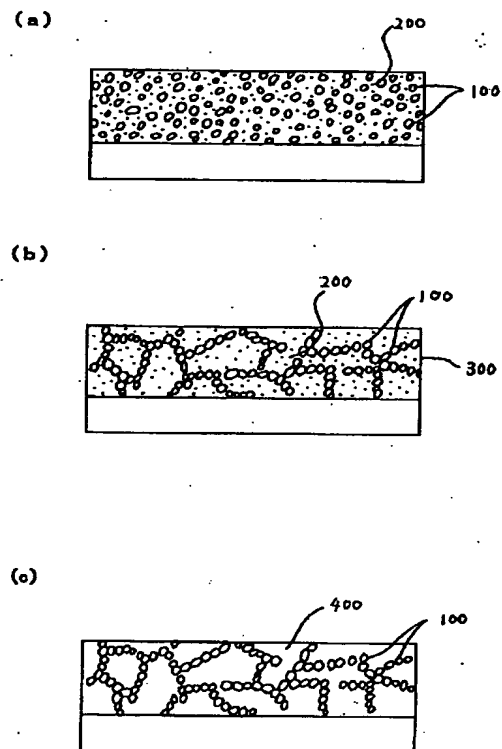
【図8】



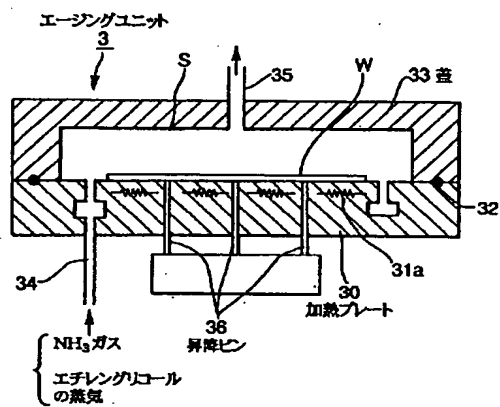
【図9】



【図10】



【図11】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
【部門区分】第 7 部門第 2 区分  
【発行日】平成 13 年 4 月 20 日 (2001. 4. 20)

【公開番号】特開平 11-204516  
【公開日】平成 11 年 7 月 30 日 (1999. 7. 30)  
【年通号数】公開特許公報 11-2046  
【出願番号】特願平 10-14965  
【国際特許分類第 7 版】

H01L 21/316  
21/31  
21/768

【F I】

|      |        |   |
|------|--------|---|
| H01L | 21/316 | G |
|      | 21/31  | A |
|      | 21/90  | Q |

【手続補正書】  
【提出日】平成 12 年 3 月 17 日 (2000. 3. 17)

【手続補正 1】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0006  
【補正方法】変更  
【補正内容】

【0006】そこで本発明者は例えば図 11 に示すような構成のエージングユニット 3 を用いてゲル化処理を行うことを検討している。このエージングユニット 3 は、ヒータ 31a を内蔵したセラミックス製の加熱プレート

30 と、加熱プレート 30 の周縁部にシール部材 32 を介して密接されて加熱プレート 30 とともに処理室 S を画成する密閉容器を構成し、ヒータを備えた蓋 33 と、加熱プレート 30 における、ウエハ W の周縁部に沿ってその外側にスリット状のガス導入口 34a が形成されたガス導入路 34 と、蓋 33 の中央部に排気口 35a が形成された排気路 35 とを備えている。またエージングユニット 3 には、加熱プレート 30 とその上方位置との間でウエハ W を昇降させる例えば 3 本の昇降ピン 36 が設けられている。